


PLASTIC LENS FOR SPECTACLES

Patent Number: JP7316250
Publication date: 1995-12-05
Inventor(s): KAMISAKA MASAHIKA; others: 02
Applicant(s): HOYA CORP
Requested Patent:  JP7316250
Application Number: JP19940116727 19940530
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/38; C08G18/75; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a plastic lens for spectacles excellent in the optical balance between a refractive index and an Abbe's number by using a polythiourethane resin obtained by reacting a specified alicyclic polyisocyanate compound with a specified polythiol compound.

CONSTITUTION: This lens is made from a polythiourethane resin obtained by reacting an at least bifunctional alicyclic polyisocyanate compound (AP) in which all of the isocyanate groups are directly bonded to the alicyclic ring and a polythiourethane resin obtained by reacting an at least tetrafunctional polythiol compound. The compound AP desirably comprises at least one member selected from among those having one alicyclic ring to which at least two isocyanate groups are directly bonded, those having two alicyclic rings which are bonded to each other through a single bond or an alkylene group and to which at least two, in total, isocyanate groups are directly bonded, and those having a bicyclic ring to which at least two isocyanate groups are directly bonded.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316250

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/38	NDQ			
18/75	NFG			
G 0 2 B 1/04				

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-116727	(71) 出願人	000113263 ホーヤ株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月30日	(72) 発明者	上坂 昌久 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
		(72) 発明者	太田 宏 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
		(72) 発明者	杉村 光男 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中村 静男 (外1名)

(54) 【発明の名称】 眼鏡用プラスチックレンズ

(57) 【要約】

【目的】 耐湿性、耐熱性、耐光性に優れ、これらの特性が長期間使用後も低下しにくい眼鏡用プラスチックレンズを提供する。

【構成】 すべてのイソシアネート基が脂環に直結している2官能以上の脂環族ポリイソシアネート化合物

(A) と4官能以上のポリチオール化合物 (B) とを反応させて得られるポリチオウレタン樹脂からなるプラスチックレンズ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 すべてのイソシアネート基が脂環に直結している 2 官能以上の脂環族ポリイソシアネート化合物 (A) と 4 官能以上のポリチオール化合物 (B) とを反応させて得られるポリチオウレタン樹脂からなるプラスチックレンズ。

【請求項 2】 脂環族ポリイソシアネート化合物 (A) が、

(i) 1 個の脂環を有し、この脂環に 2 個以上のイソシアネート基が直接結合している脂環族ポリイソシアネート化合物、

(ii) 単結合またはアルキレン基 $-(CR_1R_2)_n-$

(R_1R_2 はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基であり、 n は 1~2 の整数である) によって結合された 2 個の脂環を有し、これらの脂環に合計 2 個以上のイソシアネート基が直接結合している脂環族ポリイソシアネート化合物、および

(iii) ビシクロ環を有し、このビシクロ環に 2 個以上のイソシアネート基が直接結合している脂環族ポリイソシアネート化合物から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 3】 脂環族ポリイソシアネート化合物 (A) が、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネートから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 4】 ポリチオール化合物 (B) が脂肪族ポリチオール化合物である、請求項 1 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 5】 ポリチオール化合物 (B) が、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (2-メルカプトアセテート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 6】 さらに硬化膜および/または反射防止膜を設けた、請求項 1 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 7】 硬化膜が有機ケイ素化合物と、粒子径が 1~300nm の微粒子状無機酸化物とを主成分とし、レンズ基材との屈折率を調整した硬化膜である、請求項 6 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 8】 微粒子状無機酸化物が、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化セリウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛およびこれらの複合

酸化物から選ばれる少なくとも 1 種の酸化物である、請求項 7 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 9】 反射防止膜が単層または多層の無機蒸着膜からなる反射防止膜である、請求項 6 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【請求項 10】 反射防止膜が、二酸化ケイ素を主成分とする低屈折率層と、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化イットリウム、酸化アルミニウムから選ばれる 1 種をまたは 2 種以上の酸化物を主成分とする高屈折率層とからなる多層構成を有する、請求項 9 に記載の眼鏡用プラスチックレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は屈折率とアッペ数との光学バランスに優れた眼鏡用プラスチックレンズに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、プラスチック製レンズは無機ガラス製レンズに比べて軽量性、安全性という特性を有するため広く利用されるようになってきている。特に、眼鏡レンズにおいてはジェチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂 (CR-39) が主流であった。しかしながら、この樹脂は屈折率が 1.50 程度と低く、ガラスレンズと比較するとレンズが厚くなるという欠点があり、プラスチックレンズの高屈折率化の提案が種々なされている。例えば特開昭 63-46213 号公報に記載されている、芳香族ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物とを反応させて得られるポリチオウレタン樹脂は屈折率が高くアッペ数も大きいことから広く利用されるようになってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開昭 63-46213 号公報に記載されているポリチオウレタン樹脂からなるプラスチックレンズは耐湿性、耐熱性、耐光性等が充分ではなく実用上問題を生じる。

【0004】 特に、このポリチオウレタン樹脂からなるプラスチックレンズは耐湿性が充分でないことから長期間の使用で吸水によりレンズの白濁や変形が生じたり、ガラス転移温度が低下することにより耐熱性が低下したりする。この長期間の使用による耐熱性の低下は眼鏡レンズにとって次のような欠点をもたらす。すなわち、眼鏡レンズにおいては有機硬化膜上に真空蒸着による反射防止膜を施すことが多いが、前記ポリチオウレタン樹脂からなるプラスチックレンズでは長期間の使用でポリチオウレタン樹脂の耐熱性の低下によりレンズが加熱された時に反射防止膜にクラックが生じ易くなるという欠点があった。

【0005】 また、耐光性が十分でない場合には、長期間の使用によりレンズが黄変したり、強度が低下するという欠点があった。

【0006】一方、特にポリチオウレタン樹脂レンズは、その基材の耐熱温度が硬化膜や反射防止膜を施すための表面処理工程での成膜技術に影響を与えるため、その基材の特殊性に適合した表面処理技術が求められている。

【0007】従って本発明の目的は、耐湿性、耐熱性、耐光性に優れ、これらの特性が長期間使用後も低下しにくい眼鏡用プラスチックレンズを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、すべてのイソシアネート基が脂環に直結している2官能以上の脂環族ポリイソシアネート化合物(A)と4官能以上のポリチオール化合物(B)とを反応させて得られるポリチオウレタン樹脂からなるプラスチックレンズが耐湿性、耐熱性、耐光性において優れており、これらの特性が長期間使用後も低下しにくいことを見出し本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、すべてのイソシアネート基が脂環に直結している2官能以上の脂環族ポリイソシアネート化合物(A)と4官能以上のポリチオール化合物(B)とを反応させて得られるポリチオウレタン樹脂からなる眼鏡用プラスチックレンズを要旨とする。

【0010】以下本発明を詳説する。

【0011】本発明の眼鏡用プラスチックレンズを構成するポリチオウレタン樹脂は脂環族ポリイソシアネート化合物(A)とポリチオール化合物(B)とを反応させて得られるものである。

【0012】脂環族ポリイソシアネート化合物(A)は、すべてのイソシアネート基が脂環に直結している2官能以上の脂環族ポリイソシアネート化合物であり、その代表例としては、(i) 1個の脂環を有し、この脂環に2個以上のイソシアネート基が直接結合している脂環族ポリイソシアネート化合物、(ii) 単結合またはアルキレン基 $-(CR_1R_2)_n-$ (R_1R_2 はそれぞれ独立して水素または低級アルキル基であり、 n は1~2の整数である) によって結合された2個の脂環を有し、これらの脂環に合計2個以上のイソシアネートで直接結合している脂環族ポリイソシアネート化合物、(iii) ビシクロ環を有し、このビシクロ環に2個以上のイソシアネート基が直接結合している脂環族ポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0013】そして脂環族ポリイソシアネート化合物(i)の具体例としては、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 2-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、1-エチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、シクロプロパン-1, 2-ジイソシアネートなどがある。また脂環族ポリイソシアネート化合物(ii)の具体例としては、ジシクロヘキシル-4, 4'-ジイソ

シアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3', 5, 5'-テトラメチルジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2, 4, 4-テトラメチル-1, 3-シクロブタンイソシアネート、2, 2, 4, 4-テトラエチル-1, 3-シクロブタンジイソシアネートなどがある。さらに脂環族ポリイソシアネート化合物(iii)の具体例としては、ビシクロヘプタントリイソシアネートなどがある。

【0014】一方、脂環族ポリイソシアネート化合物(A)との反応に供せられるポリチオール化合物(B)は、4官能以上のものに限定され、特に脂肪族ポリチオールが好ましく、例えばペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトアセテート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、2, 2'-ビス(メルカプトメチル)-1, 3-プロパンジチオール、2, 3-メルカプト-1, 4-ブタンジチオール、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタンなどが挙げられる。

【0015】ポリイソシアネート化合物(A)とポリチオール化合物(B)はNCO基/SH基の比率が0.9~1.2の範囲、好ましくは0.98~1.05の範囲で使用される。NCO基/SH基の比率が0.9未満では未反応のSH基が残り硬化が不十分となり、本発明の目的である耐熱性、耐湿性、耐光性に優れた樹脂が得られない。NCO基/SH基の比率が1.2を超えると未反応のNCO基が残り易くなり本発明の目的である耐熱性、耐湿性、耐光性に優れた樹脂が得られず、この未反応のNCO基を減らすために反応温度を上げると樹脂に着色等の欠点が見られプラスチックレンズ材料としては好ましくなくなる。

【0016】また本発明の目的を損なわない限り、前記ポリイソシアネート化合物(A)とともに、2官能以上のポリイソシアネート化合物を用いてもよく、また前記ポリチオール化合物(B)とともに2官能以上のポリチオール化合物を用いてもよい。

【0017】更に、離型剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の通常樹脂に使用される添加剤を使用することは差し支えない。ポリチオウレタン樹脂の製造方法は以下の通りである。

【0018】ポリイソシアネート化合物(A)とポリチオール化合物(B)とを混合攪拌し均一になった段階で脱気を行なう。この場合必要があれば重合開始剤、離型

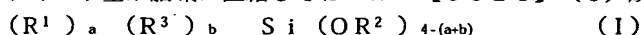
剤及び紫外線吸収剤等の添加剤を添加しておいてもよい。これらの添加剤を使用する場合は予めポリイソシアネート化合物 (A) に添加し均一に溶解させておくことが好ましいが、ポリチオール化合物 (B) に添加してもよく、また両者を混合後に添加し均一に溶解させても差し支えない。ついで、脱気した混合液をガラスまたは金属製のモールドと樹脂製ガasketからなるレンズ成形用鑄型に注入し、適当な温度プログラムで重合を行い、重合終了後、型からレンズを取り出す。必要な場合は更に適当な温度でレンズを熱処理する。

【0019】重合の温度及び時間はポリイソシアネート化合物 (A) とポリチオール化合物 (B) の種類の組合せ及び重合触媒の種類や有無によっても異なり一義的には決定できないが、通常は 10℃～140℃の範囲で 16～96 時間である。

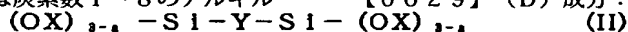
【0020】このようにして得られたポリチオウレタン樹脂からなる眼鏡用プラスチックレンズは、耐湿性、耐熱性、耐光性に優れ、これらの特性が長期間使用後も低下しにくいという利点を有する。従って、長期間使用後の耐湿性低下によるレンズの白濁などのレンズ物性の低下、長期間使用後の耐熱性低下による反射防止膜のクラック発生、長期間使用後の耐光性の低下によるレンズの黄変、透過率の低下、強度の低下などのレンズ物性の低下などの問題を起さない。

【0021】ポリチオウレタン樹脂からなる本発明の眼鏡用プラスチックレンズがこのような顕著な効果を奏する理由は、完全には明らかではないが、次のように考えられる。

【0022】(a) 用いるポリイソシアネート化合物 (A) において、イソシアネート基が脂環に直結してお



(ここで R¹、R³ はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アリール基、アシル基、ハロゲン基、グリシドキシ基、エポキシ基、アミノ基、フェニル基、メルカプト基、メタクリルオキシ基およびシアノ基からなる群より選ばれた有機基を示し、R² は炭素数 1～8 のアルキル



(ここで R⁴ は炭素数 1～5 の有機基を示し、X は炭素数 1～4 のアルキル基または炭素数 1～4 のアシル基を示し、Y は炭素数 2～20 の有機基を示し、a は 0 または 1 の整数である) で表される有機ケイ素化合物またはその加水分解物。

【0030】(C) 成分は、上述した一般式 (I) で示され、その具体的な有機ケイ素化合物またはその加水分解物の例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、n-プロピルシリケート、i-プロピルシリケート、n-ブチルシリケート、sec-ブチルシリケート、t-ブチルシリケート、テトラアセトキシシラン、

り、脂環直結のこのイソシアネート基がポリチオール化合物 (B) 中のチオール基と反応して形成されるチオウレタン結合も脂環に直結することになる。そして、脂環直結のチオウレタン結合は、耐湿性 (低吸水性) および耐熱性を向上させるという特性を有し、ポリチオウレタン樹脂における耐湿性 (低吸水性)、耐熱性などの特性の向上に寄与する。

【0023】(b) 用いるポリチオール化合物 (B) が 4 官能以上であるため、2 官能や 3 官能のポリチオール化合物を用いた場合に比べ、架橋度が増し、ポリチオウレタン樹脂における耐熱性、低熱膨張性、面安定性、加工性などの特性が向上する。

【0024】(c) 用いるポリイソシアネート化合物 (A) が脂環族ポリイソシアネート化合物であり、またポリチオール化合物 (B) も好ましくは脂肪族ポリチオール化合物であり、これらの化合物は変色しにくい化合物であるので、これらの化合物の反応により得られたポリウレタン樹脂も耐光性に優れ、黄変などの問題がない。

【0025】本発明の特に好ましい態様によれば、上記ポリチオウレタン樹脂からなるプラスチックレンズ上に硬化膜および/または反射防止膜が設けられる。

【0026】硬化膜としては、有機ケイ素化合物と、粒子径が 1～300nm の微粒子状無機酸化物とを主成分として、プラスチックレンズ基材との屈折率を調整したものをを用いるのが好ましい。

【0027】硬化膜を形成するためのコーティング組成物に用いる有機ケイ素化合物は、以下の (C) 成分および/または (D) 成分を含むことが好ましい。

【0028】(C) 成分：一般式 (I)

基、アルコキシ基、アシル基およびフェニル基からなる群より選ばれる有機基を示し、a および b は 0 または 1 の整数である。) で表される有機ケイ素化合物またはその加水分解物。

【0029】(D) 成分：一般式 (II)

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、α-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、α-グリシドキシ

ロピルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 α -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 δ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 β -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 γ -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 δ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 δ -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 α -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルビニルジ

トキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリエトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン等及びこれらの加水分解物が挙げられる。

【0031】(D)成分は、上述した一般式(II)で示され、その具体的な有機ケイ素化合物またはその加水分解物の例としては、メチレンビスメチルジメトキシシラン、エチレンビスエチルジメトキシシラン、プロピレンビスエチルジエトキシシラン、ブチレンビスメチルジエトキシシラン等及びこれらの加水分解物が挙げられる。

【0032】(C)成分、(D)成分の有機ケイ素化合物は、(C)成分あるいは(D)成分のみを単独で、また(C)成分、(D)成分を混合して用いることができる。なお、当然のことながら(C)成分を2種以上用いること、また(D)成分を2種以上用いることも可能である。

【0033】(C)成分、(D)成分の有機ケイ素の加水分解は、(C)成分、(D)成分の有機ケイ素化合物中に、塩酸水溶液、酢酸水溶液、硫酸水溶液などの酸性水溶液を添加し攪拌することにより行われる。

【0034】本発明のレンズ基材は屈折率が高いので、コーティング層の屈折率を上げて、このレンズとの屈折

率を合わせる必要がある。好ましい屈折率差は±0.03以内である。

【0035】コーティング液の基質成分である、上記の有機ケイ素化合物は、屈折率が低いので、屈折率が高い微粒子状金属酸化物を添加する。微粒子状金属酸化物の粒径は1~300nm程度で、コロイド状のもので、耐熱性や耐候（光）性に優れたものが好ましい。前記微粒子状金属酸化物としては、チタン、アンチモン、ジルコニウム、セリウム、スズ、タングステン、亜鉛の酸化物が屈折率や耐熱性、耐候（光）性との関係から好ましい。また、これらの微粒子状金属酸化物は2種以上を混合して使用することができる。酸化ケイ素は単独では、耐熱性や屈折率が低いので、本発明のレンズ基材には不適であるが、前記物質との併用は可能である。

【0036】また、これらの微粒子状金属酸化物として、変性させた複合体コロイド粒子を用いることができる。その具体例として、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の表面の一部又は全部を酸化タングステン-酸化第二スズ複合体コロイド粒子で被覆して変性させた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子がある。変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子は、粒径4.5~60nmが好ましく、その形成は、酸化第二スズのコロイド粒子と酸化ジルコニウムのコロイド粒子とを、 ZrO_2/SnO_2 の重量比が0.02~1.0となる割合で結合して、4~50nmの粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を得、これを核としてその表面を、 WO_3/SnO_2 の重量比が0.5~100であり、粒子径が2~7nmである酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子で被覆することによって行なうことが好ましい。

【0037】また塗布時における濡れ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で各種の界面活性剤を含有させることができる。さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り添加することが可能である。

【0038】コーティング組成物には、反応を促進するために硬化剤を使用することが好ましい。硬化剤の例としては、アリルアミン、エチルアミン等のアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などを有する塩または金属塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムを有する金属アルコキシドまたはこれらの金属キレート化合物などが挙げられる。

【0039】次に反射防止膜について説明する。反射防止膜としては、単層または多層の無機蒸着膜からなる反射防止膜が好ましい。多層反射防止膜は低屈折層と高屈折層とを順次積層して成膜させたものを用いる。これら

の反射防止層は、レンズ基材のポリチオウレタン樹脂の特性から、蒸着温度を高くできないため、低温下での蒸着で成膜する必要があるため、蒸着物質の選択は重要である。また、眼鏡用途とするため、反射防止膜の透明性、低反射性といった光学物性に高い満足度を要求されること、更に日常の使用に耐える物理的耐久性（硬度、密着性等）と化学的耐久性（アルカリ、酸への耐久性、耐熱性、耐候性、耐薬品性等）とを満足しなくてはならない。従って、これらの総合的見地から好ましいと判断されるものは次のとおりである。

【0040】（1）低屈折率層は、二酸化ケイ素を主成分とするが、これに適量の酸化アルミニウムを加えることは可能である。

【0041】（2）高屈折率層は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化イットリウム、酸化アルミニウムから選ばれる1種または2種以上の酸化物を主成分とする。特に酸化チタン層は耐候性に優れ、膜の経時的変化による黄変を防ぐことに優れている。

【0042】また、これらの反射防止膜は前述の硬化膜との密着性に優れ、またこの硬化膜との複合膜としての光学的な総合バランスに優れているものである。

【0043】具体的な反射防止膜の成膜方法は以下の通りである。

【0044】（第1の反射防止膜の成膜例）真空蒸着法（真空度 2×10^{-5} Torr）により SiO_2 膜からなる第1層〔屈折率1.47、膜厚 $3/2\lambda$ （ λ は550nmである）〕を形成し、次にこの第1層の上に、真空蒸着法（真空度 2×10^{-5} Torr）により ZrO_2 と SiO_2 の2層等価膜からなる第2層（屈折率1.80、膜厚 $\lambda/4$ ）を形成する。

【0045】次にレンズを加熱した状態でレンズに酸素イオンビームを照射しながら TiO_2 を蒸発させた後、これを第2層上に蒸着させることにより、 TiO_2 膜からなる第3層（屈折率2.40、膜厚 $\lambda/2$ ）を形成する。この酸素イオンビーム照射蒸着法による第3層の形成に際して、レンズの加熱温度を77℃とする。

【0046】次に、上で得られた第3層上に、真空蒸着法（真空度 2×10^{-5} Torr）により SiO_2 からなる第4層（屈折率1.47、膜厚 $\lambda/4$ ）を形成して、酸化物被覆層である反射防止膜を得る。

【0047】（第2の反射防止膜の成膜例） 5×10^{-5} Torr以下の圧力で SiO_2 （屈折率1.47）を1.5 μ の膜厚まで真空蒸着して第1層を形成し、その上に ZrO_2 （屈折率1.9）を膜厚が約 $\lambda/17$ になるまで蒸着して第2層を形成する。その上に SiO_2 （屈折率1.47）を、2物質の合計膜厚が約 $\lambda/4$ になるまで蒸着して第3層を形成し、その上に ZrO_2 （屈折率1.9）を $\lambda/2$ になるまで蒸着して第4層を形成する。その上に SiO_2 （屈折率1.47）を $\lambda/4$ の膜厚になるまで蒸着して第5層を形成して、酸化物被

覆層である反射防止膜を得る。

【0048】(第3の反射防止膜の成膜例) 基材レンズを80℃に加熱し、真空蒸着法(真空度 2×10^{-5} Torr)によりSiO₂からなる下地層(屈折率1.47、膜厚0.75μm)を形成する。次にTa₂O₅粉末、ZrO₂粉末、Y₂O₃粉末およびAl₂O₃粉末を混合し、300Kg/cm²でプレス加圧し、焼結温度1300℃で焼結して得られた蒸着組成物(モル比: Ta₂O₅-ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃=1:1:0.5:0.1)を電子銃出力電流170mAにて加熱して形成される混合層(屈折率2.08、膜厚0.075μm)と、SiO₂層(屈折率1.47、膜厚0.056μm)よりなる第1の低屈折率層を形成する。この第1の低屈折率層の上に前記蒸着組成物と同じ蒸着組成物にて4成分からなる高屈折率層(屈折率2.08、膜厚0.46μm)を形成し、さらにその層の上にSiO₂からなる第2の低屈折率層(屈折率1.46、膜厚0.25μm)を形成して酸化物被覆層である反射防止膜を得る。

【0049】

【実施例】以下実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、実施例中の部はすべて重量部である。

【0050】物性等の評価は以下のようにして行った。(屈折率とアッペ数)カルニュー光学工業株式会社製の精密屈折計KPR-200型を用いてd線、F線、C線の屈折率を室温にて測定した。アッペ数は $(n_d - 1) / (n_F - n_C)$ で計算にて求めた。

【0051】(比重)アルキメデス法により測定した。

【0052】(光学歪み)シュリーレン法による目視判定を行い、歪みのないものを○、歪みが少ないものを△、歪みの多いものを×とした。

【0053】(ガラス転移温度)リガク社製TMA装置を用いてペネトレーション法により変曲点またはピーク温度を持ってガラス転移温度とした。測定条件は0.5mmφのピンを用い、荷重10g、昇温速度10℃/分である。

【0054】(吸水量)直径70mm、厚さ2mmの0.00Dのレンズを85℃の温水中に浸漬し、1時間後、100時間後及び150時間後の吸水量を測定した。

【0055】(耐光性)直径70mm、厚さ2mmの0.00Dのレンズをスガ試験機製キセノンランプウェザーメーターにより200時間テストを行い、目視でもって耐光性良否を評価した。

【0056】(コート耐熱性)直径70mm、厚さ2mmの0.00Dのレンズに硬化膜及び反射防止膜を形成し、反射防止膜形成後1日目と7日目にレンズを電気炉中で50℃より5℃の間隔で各温度で30分放置した後、レンズを目視により観察シクラックの発生する温度

をコート耐熱性とした。

【0057】(加工性)眼鏡レンズの玉型加工用の帆用加工機(HOYA製RE-2000:ダイヤモンド砥石を装着)を用いて、玉型に加工を行い形状研削の加工性の良否を判断した。

【0058】(実施例1)

(1)重合によるプラスチックレンズの製造

4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート131部に重合触媒としてジメチル錫ジクロライド0.63部と紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.25部と離型剤としてモノブトキシエチルアシッドフォスフェートとジブトキシエチルアシッドフォスフェートの4:6の混合物0.51部とを添加し均一に攪拌溶解させたのち、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)を122部添加し十分に攪拌混合し、10mHgで30分真空脱泡した。ついで、あらかじめ準備しておいたガラス製モールドと樹脂製ガセットからなるレンズ成形用鑄型に注入した。前記レンズ成形用鑄型を電気炉で20℃から130℃まで18時間かけて徐々に昇温したのち130℃で4時間保持し重合を行った。その後60℃まで1時間かけて降温したのち鑄型よりレンズを取り出した。得られた重合物を120℃で2時間熱処理を行いレンズを得た。

【0059】得られたレンズは無色透明であり、光学歪みもなく屈折率1.55、アッペ数46であり光学レンズとして優れたものであった。また比重は1.24で極めて軽量であった。また吸水率は1時間で0.03%、100時間で0.15%、150時間で0.16%であり、初期耐湿性に優れているだけでなく、長期間経過後も耐湿性に優れていた。また、ガラス転移温度は132℃であり、耐熱性に優れていた。

【0060】また、耐光性は初期YI(イエローインデックス)が0.8でテスト後も0.9であり0.1の変化量であったが、目視ではほとんど差異が認められず優れたものであった。また加工性も優れていた。

【0061】(2)硬化膜の形成

(コーティング液の作製)マグネティックスターラーを備えたガラス製の容器に、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン142部を加え、攪拌しながら、0.01規定塩酸1.4部、水32部を滴下した。滴下終了後、24時間攪拌を行いγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を得た。次に酸化第二スズ-酸化ジルコニウムコロイド粒子の表面を酸化タングステン-酸化第二スズ複合体コロイド粒子で被覆した変性複合体ゾル(メタノール分散、全金属酸化物31.5重量%、平均粒子径10~15μm)460部、エチルセロソルブ300部、さらに滑剤としてシリコン系界面活性剤0.7部、硬化剤として、アルミニウムアセチルアセトネート8部を前述したγ-グリシドキシプロ

ピトリメトキシシランの加水分解物中に加え、充分に攪拌した後、濾過を行ってコーティング液を作製した。

【0062】(硬化処理) 前記プラスチックレンズを充分に洗浄を行った後、前述した方法で作製されたコーティング液の中に前記プラスチックレンズを浸漬させ(引き上げ速度14cm/分)、浸漬終了後プラスチックレンズを130℃で2時間加熱して硬化膜を形成した。

【0063】得られた硬化膜を有するプラスチックレンズは干渉縞がほとんど見られず、ヘーズ値が0.09であり、また目視テストからも透明性に優れたものであった。

【0064】(3) 反射防止膜の形成

前記硬化膜を有するプラスチックレンズを80℃に加熱し、前記硬化膜の上に真空蒸着法(真空度 2×10^{-5} Torr)により、SiO₂層(屈折率1.46、膜厚0.103μm)、TiO₂層(屈折率2.30、膜厚0.030μm)、SiO₂層(屈折率1.46、膜厚0.596μm)からなる下地層、この下地層の上に、TiO₂層(屈折率2.30、膜厚0.057μm)、SiO₂層(屈折率1.46、膜厚0.058μm)の2層等価膜からなる第1の低屈折率層、この第1の低屈折率層の上にTiO₂層(屈折率2.30、膜厚0.466μm)からなる高屈折率層、この高屈折率層の上にSiO₂層からなる第2の低屈折率層(屈折率1.44、膜厚0.25μm)を積層して反射防止膜を有するプラスチックレンズを作製した。TiO₂層を形成する際には、前記ポリウレタンレンズ基材に酸素イオンビームを酸素イ

オン電流密度10μA/cm²にして照射しながらTiO₂を基材方向に飛ばしてTiO₂層を形成した。

【0065】その結果、キセノン照射前とキセノン照射後のプラスチックレンズの外観及び屋外暴露後のプラスチックレンズの外観は目視では変化せず、耐光性及び耐候性に優れたものであった。また、前述のレンズのコート耐熱性の測定を行ったところ、1日目は100℃、7日目は90℃であり、耐熱性の経時による低下も少なかった。

【0066】(実施例2～6)表1に示した組成にした以外は実施例1と同様に行った。得られた樹脂の特性は表1の通りであり、初期および長期の耐湿性、耐熱性、耐光性に優れたものであった。

【0067】(比較例1～4)表1に示したように、イソシアネート化合物としてm-キシリレンジイソシアネートをを用いた以外は実施例1と同様に行った。得られた樹脂の特性は表1の通りであり、(i)実施例1～4のものよりも比重が高い、(ii)ガラス転移温度が実施例1～4のものよりも著しく低く、耐熱性に劣る、(iii)1時間における吸水率はそれ程高くないが、100時間、150時間になると急激に増加して耐湿性が著しく悪化する、(iv)耐光性が劣り、黄変しやすい、(v)コート耐熱性が、1日目が90℃、7日目が80℃と低下する、等の欠点が認められた。

【0068】

【表1】

表 1

	組 成			屈折率	7.4μm	比重	T _g ℃	吸 水 率			耐光性	コート耐熱性		光学歪	加工性
	NCO化合物	SH化合物	NCO/SH					1hr	100hr	150hr		1日目	7日目		
実施例1	H ₁₂ NDI	PETMP	1/1	1.55	44	1.24	132	0.03	0.15	0.16	○	100	90	○	○
実施例2	H ₁₂ NDI	PETMA	1/1	1.58	45	1.27	137	0.02	0.20	0.24	○	105	90	○	○
実施例3	H ₁₂ NDI	PETMP(70), TRPTMP(30)	1/1	1.55	46	1.23	122	0.04	0.17	0.17	○	100	95	○	○
実施例4	H ₁₂ NDI	DPEEMP	1/1	1.55	46	1.25	135	0.03	0.21	0.25	○	100	90	○	○
比較例1	XDI	PETMP	1/1	1.59	36	1.35	92	0.07	0.32	0.45	△	90	80	○	○

H₁₂NDI ……4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

XDI ……8-キシリレンジイソシアネート

PETMA ……ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトアセート)

PETMP ……ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)

TRPTMP ……トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)

DPEEMP ……ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)

【0069】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば、耐湿性、耐熱性、耐光性に優れ、これらの特性が長期間使用

後も低下しにくく、かつ屈折率とアッペ率との光学バランスに優れた眼鏡用プラスチックレンズが提供された。